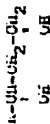


2204943

wandt, beispielsweise in Krankenhäusern, Salicylate im gesundheitlichen Wesen, in Schulen, in öffentlichen und privaten Bädern und im Haushalt. Diese Lösungen sollen das Wachstum von den meisten schädlichen Organismen steuern. Die meisten Lösungen dieses Art, die zur Zeit verwendet werden, sind auf der Basis von Phenolen, von organischen Ammoniumverbindungen oder Lösungen aufgebaut. Weiterhin kamen zur Verwendung Lösungen von formaldehydhydrat, von Kalor freisetzenden Ursubstanzien, Natriumchlorid, Natriumacetat und auf Metallverbindungen aufgetragene Substanzen. Die Hauptbestandteile dieser Lösungen bestehen darin, daß sie die in der Handhabung nicht ungefährlich und wegen ihrer negativen Eigenschaften nicht sehr wirksam sind.

Es wurde nun gefunden, das bestimmte aliphatische 1,3-Diole und 1,3-Diole sowie deren Ester in zeitbeständigen, einwirkungs- und Desinfektionslösungen überlegen wirksam sind. Diese Dole sind sehr beständig, so daß die Produkte lang gelagert werden können. Neben ihrer Wirksamkeit und Beständigkeit sind die Verbindungen einmalig untoxisch für Menschen und Tiere.

Spezielle nicht-toxische Dole gemäß vorliegender Erfindung sind die 1,3-aliphatischen Dole folgender Formel



in der x einen n -Alkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt. Die 1,3-Diole müssen somit mindestens 6 Kohlenstoffatome in der Alkylkette ($n = 3$) besitzen. Dole mit weniger Kohlenstoffatomen sind nicht im obigen Sinn wirksam. Bevorzugte Dole enthalten 7 bis 9 Kohlenstoffatome in der Kette (d.h. $n = 4$ bis 6). Besonders wertvolle 1,3-Diole sind das 1,3-Heptandiol, 1,3-Octandiol und 1,3-Nonandiol.

BAD ORIGINAL

309832/1192

2204943

Die Monoester gemäß vorliegender Erfindung entsprechen folgenden Formeln:

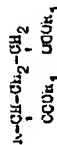


B

A

worin x eine n -Alkylkette mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und y eine n -Alkylkette mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen darstellt. Die Monoester können somit 2 bis 15 Kohlenstoffatome im Molekülteil des Moleküls enthalten. Bevorzugte Monoester sind solche mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen im Molekülteil ($n = 1$ bis 7) und mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen im Esteranteil (d.h. $x_1 = 2-9$). Besonders bevorzugte Monoester sind das 1,3-Butandiol-1-mono-octanoat und 1,3-Octandiol-1-monoheptanoat. Die Monoester können in zwei verschiedenen Formen vorliegen, nämlich als 1-Monoester (A) oder 3-Monoester (B).

Erfindungsgemäss brauchbar sind ferner in bestimmten Fällen die Monoester der Formel



C

in der x eine n -Alkylkette mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und y eine n -Alkylkette mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen darstellt. Die bevorzugten Monoester enthalten etwa 4 bis 8 Kohlenstoffatome im Molekülteil ($n = 1$ bis 5) und 3 bis 10 Kohlenstoffatome im Esteranteil ($x_1 = 2$ bis 9). Überlegen die Monoester im allgemeinen

309832/1192

BAD ORIGINAL

2204943

meinen nicht so wirksam sind wie die Kesterer, werden sie in einigen Fällen bevorzugt, in denen ihre physikalischen Eigenschaften (z.B. der zunehmend lipophile Charakter) besonders günstig sind. Ein besonders wirksamer Ester ist das 1,3-Bu-tandiolpropionat.

Sowohl bei den Diolen wie bei ihren Estern müssen die Moleküle linear sein und die Hydroxyl- oder Estergruppen müssen am ersten und zweiten oder am ersten und dritten Kohlenstoffatom getrennt sein. Nur diese 1,2- oder 1,3-Funktionalität werden die Verbindungen aufgrund der darauf basierenden Sicherheit besonders nützlich. Polyalkohole und entsprechende Ester, deren Hydroxylgruppen oder Estergruppen in anderen Stellungen an der Kohlenstoffkette vorliegen, sind entweder stärker toxisch oder nicht deinfizierend wirksam. Die emulgierende Wirkung geschlagenen Diols und Ester sind nicht nur unterseich, sondern auch beständig, nicht flüchtig und lang lagerfähig. Sie besitzen eine merkwürdige Löslichkeit in Wasser und sind leicht emulgierbar, so daß sie leicht zu Reinigungslösungen formuliert werden können. Sie sind außerdem farblos und ohne unangenehmen Geruch.

In der folgenden Tabelle werden einige besonders nützliche 1,3-Diole und Ester aufgeführt. Ein Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, daß ihre physikalischen Eigenschaften in einem günstigen Bereich liegen. Durch geeignete Modifizierung beispielsweise des Molekulargewichts kann man ein Diol oder einen Ester praktisch jeder beliebigen Wasser- oder Öllöslichkeit und Viskosität erhalten. Ein geeignet aufgebautes Diol bzw. ein Ester kann daher in Lösung, in Emulsion, in einem Aerosol oder in anderer gewünschter Form verwendet werden. Außerdem kann man Gemische von Diolen verschiedenen Molekulargewichts oder Gemische aus Diolen und Estern mit entsprechenden physikalischen Eigenschaften formulieren. Solche Gemische verlieren ihre antimikrobielle Wirkung nicht, sie kann gelegentlich auf

308832/1192

2204943

diese Weise sehr gestärkt werden.

Tabelle I

Physikalische Eigenschaften einiger 1,3-Diole und Diester.

Verb.	EW/mg (°C)	Isotemporalität Wasser	Viskosität (40°C, cp)
1,3-Butandiol	81-82/0,2	60,5	ausgesprochen
1,3-Heptandiol	68-90/0,5	mittel	ausgesprochen
1,3-Octandiol	87-89/0,5	schlecht	ausgesprochen
1,3-Nonandiol	126-128/1,0	schlecht	ausgesprochen
1,3-Dodecandiol	-	-	-
1-Monooctanonat	90-95/0,3	mittel	gut
1-Propionat	67-70/0,4	mittel	gut
1,3-Butandiol-	-	-	-
1-Monopropionat	70-73/0,5	schlecht	gut
1,3-Heptandiol-	-	-	-
1-Monopropionat	80-85/0,5	mittel	gut
1,3-Octandiol-	-	-	-
1-Monopropionat	83-86/0,3	mittel	gut

Die 1,3-Diole können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden, z.B. durch die Reformatsky-Reaktion mit anschließender Saponifikation, oder durch die Ziegler-Reaktion mit Formaldehyd und dem entsprechenden Aldehyd. Die Diester werden durch Behandlung der Diole mit einer Säure, einem Säurechlorid oder Säureanhydrid erhalten.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäß vorgesehenen 1,3-Diole ist ihre Stabilität. Die Verbindungen sind nicht-toxisch für Menschen und Tiere. Die LD₅₀-Werte verschluckener Diole

308832/1192

2204943

und later eine in folgender Tabelle II. zusammengefasst:

Tabelle II

Toxizitäten verschiedener Diöle und -olentien.

Verbindung	oral LD ₅₀ (7 Tage)
1 1,3-octandiol	> 20 g/kg
2 1,5-decandiol	> 20 g/kg
3 1,5-octandiol	2 g/kg
4 1,3-hexandiol	> 20 g/kg
5 1,5-hexandiol	> 20 g/kg
6 2,5-hexandiol	< 2 g/kg
7 1,6-octandiol	5 g/kg
8 1,3-heptandiol	> 20 g/kg
9 1,3-octandiol	> 20 g/kg
10 1,3-nonandiol	> 20 g/kg
11 1,3-decandiol	> 20 g/kg
12 1,3-undecandiol	> 20 g/kg
13 1,3-dodecandiol-1-monooctanoat	> 20 g/kg
14 1,3-hexandiol-dipropionat	> 20 g/kg
15 2,5-octandiol-dipropionat	~ 20 g/kg
16 1,3-octandiol-1-monopropionat	toxisch 2) > 20 g/kg

1) Inzestions bei Ratten

2) stinkliche Ratten verwendet bei der geringsten Getestetung

309832/1192

2204943

Die LD₅₀-Werte stellen das übliche Maß der Toxizität einer Verbindung dar. Die LD₅₀ ist die lethale Dosis für 50% der getesteten Tiere. Je höher die LD₅₀, desto niedriger die Toxizität. Die Werte in Tabelle II zeigen, daß die 1,3-Konfiguration am wenigsten toxisch ist, wie auch die 1,5,2-Konfiguration von Polyalkolen. Die LD₅₀-Werte sind bei Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal wesentlich höher. Zur Ermittlung der Werte von Tabelle II wurde den Versuchstieren die entsprechende Dosis auf einmal oral verabreicht. Anschließend wurden die Tiere eine Woche lang beobachtet. Die Anzahl der Todesfälle in jeder Gruppe wurde notiert, und die Dosis, bei der 50% der Tiere verstarben, wurde als LD₅₀ angegeben. Bei zahlreichen Verbindungen starben keine Tiere, auch nicht bei 20 g pro kg (dies ist etwa die maximale Menge, die man einer Ratte auf einmal verabreichen kann), in diesen Fällen ist der LD₅₀-Wert mit "> 20" angegeben.

In der folgenden Tabelle III sind LD₅₀-Werte für einige, als Diestatika übliche Produkte aufgeführt und mit dem Wert der 1,3-Diöle und Ester verglichen. Die Werte der Tabelle III zeigen, daß die erfindungsgemäß vorgesehene Diöle wesentlich weniger toxisch sind als derzeit gängige hygienische Reinigungsmittel. Sie können daher in höheren Dosen angewandt werden auch dort, wo eine Berührung durch Menschen oder Tiere wahrscheinlich ist.

309832/1192

2204943

Tabelle III

Antimikrobielles Mittel	Oral LD ₅₀	Nachweis
Corbinsäure	10 g/kg	A
Propionsäure	4 g/kg	B
o-Kresylphenol	0,14 g/kg	C
"-octyl" (Benzyltrimethyl- ammonio, 18)	0,25 g/kg	D
"Nyzine 25-9"	0,55 g/kg	A
1,3-Male und Ester ⁺	> 20 g/kg	

A Handbook of Toxicology, Bd. I.

B W. W. Smyth, Jr. et al., Am. Ind. Hygiene Assoc. J., 23, 95 (1962).

C Handbook of Toxicology, Bd. V.

⁺ Propionate und Äthyle (vgl. Tab. II).

Bei den getesteten Äthern handelte es sich um 1,3-Butandiol-1-monooctanoat, 1,3-Hexandiol-1-monopropionat, 1,3-Heptandiol-1-dipropionat, 1,3-Heptandiol-1-monopropionat, 1,3-Heptandiol-1,3-bispropionat und 1,3-Heptandiol-1-monopropionat.

Die Länge am Mole oder Molester kann innerhalb breiter Grenzen schwanken, je nach der jeweiligen Verbindung und der Formulierung, in der sie zur Anwendung gelangt.

309832/1192

2204943

Die Konzentration der Male oder Molester in der letztlich zur Anwendung gelangenden Lösung liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,1 bis 1,0 Gew.-% und variiert zwischen etwa 0,5 bis etwa 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels.

Typische geeignete Lösungsmittel sind Glycerin, Propylenglycol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Mineralöl und Ägl.

Die Molester werden am besten unverändert gelagert, wegen ihrer beträchtlichen Wasserlöslichkeit. Sie können in Form von Aerosolen oder Mikroemulsionen eingesetzt werden.

Beispiel 1

Ähnliche Male und Ester wurden auf ihre Wirksamkeit gegen verschiedene Mikroorganismen getestet. Zum Vergleich wurden bekannte Antibiotika, Kaliumborat und Natriumpropionat, verwendet.

Als Grundmedium für das Wachstum sämtlicher Organismen wurde eine Nährbrühe verwendet. 5 ml der Nährbrühe (Difco Co.) wurden in Teströhrchen von 18 x 150 mm eingelegt, dann wurde dieses Grundmedium mit Wasserdampf von 1,05 Atmosphären 15 Minuten lang sterilisiert. Nach dem Abkühlen wird das Grundmedium mit der zur Erzielung der jeweiligen Konzentrationen erforderlichen Menge der verschiedenen Verbindungen versetzt. Gewöhnlich wurde mit Konzentrationen von 0,2, 1 und 2% des Wirkstoffs gearbeitet.

Nach dem Zuzugabe der Wirkstoffe zur Nährbrühe werden die Teströhrchen mit den verschiedenen Testorganismen inoculiert. Diese wurden 24 Stunden vorher in Nährbrühe gezüchtet, und 1 Tropfen der dichten Mikroorganismen-suspension wird den Test-

309832/1192

tribution suggested.

2204943

Der Erfolg der Injektion bei der für den jeweiligen "Kronenradius" bestimmten "Schutzwärmtemperatur, die unter der bei 57 oder bei 60 liegt, das "Schutzwarm" kann visuell beobachtet. Nach einer "Gesamten Induktionszeit" wird eine kleine Probe der "Erleuchteten" auf eine "Arbeitsplatte" gegeben. Diese "Erleuchtung" erfolgt, um die "visuellen" Bestimmungen zu bestätigen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Unter "geringsten wirksamen Konzentration" wird die niedrigste Konzentration an "Inkuboff-Versunder", die Wirkungsvoll das Wachstum des Mikroorganismus unter den Versuchsbedingungen verhindert. Man sieht, daß die 1,3-Dole Lit mehr als 5 Kohlenstoffatomen und ihre homologe mehr wirksame antimikrobielle Mittel mit breitem Wirkungsspektrum sind. mehrere der Versuchsungen sind für versäuernde Mikroorganismen bei der niedrigsten angegebenen Konzentration (0,2%) vollständig inhibierend. Abgesehen sind die bekannten antimikrobiellen Mittel Kaliumacrylat und Calciumpropionat bei weitem nicht so wirksam, man ersieht aus der Tabelle ferner, daß nur die 1,3-Dole, welches mehr als 5 Kohlenstoffatome aufweist, wirksam ist. So erreicht sich 1,3-Butandiol als völlig unwirksam, und auch 1,3-Pentandiol ist nur wenig besser. Das 1,3-Heptandiol untereigeweise ist bereits wirksam.

Der Ester, das 1,3-Butandiolpropionat, ist ebenfalls wirksam. Dieser mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen im Moleköl ist hingegen weniger wirksam.

Die Bestanden wurden unter den zu einem guten Nachschub führenden Bedingungen durchgeföhrt. Es wurde mit folgenden Konzentrationen getestet: 0,2, 1, 2%. Die Zahlen der folgenden Tabelle IV geben die Ergebnisse wirksame Konzentration an, soweit die verwendeten Mikroorganismen durch Zahlen ausgützlich gekennzeichnete sind, handelt es sich um die Mikroorganismen der amerikanischen Kulturkollektion.

Tabella IV

9.	Bakterien	Baccharis	SP	9645
		SP	9645	
8.	Sal-	SP	9645	
		SP	9645	
7.	Bakterien	Baccharis	SP	9645
		SP	9645	
6.	Sal-	SP	9645	
		SP	9645	
5.	Bakterien	Baccharis	SP	9645
		SP	9645	
4.	Sal-	SP	9645	
		SP	9645	
3.	Bakterien	Baccharis	SP	9645
		SP	9645	
2.	Sal-	SP	9645	
		SP	9645	
1.	Bakterien	Baccharis	SP	9645
		SP	9645	

[illegible]

2204943

Beispiel 2

Außer dem Screeninggemäß Tabelle IV wurden weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Wirksamkeit einiger Mole und Ester hinsichtlich der Inhibierung des Wachstums von Mikroorganismen unter verschiedenen Zuchtungsbedingungen unternommen. Die Tests wurden wie oben beschrieben durchgeführt mit der Abweichung, daß der pH-Wert unter Verwendung verschiedener geeigneter Puffer variiert wurde. Bei einigen Versuchen wurde ferner entweder Dextrose oder "Lycarin" zugesetzt, um die Wirksamkeit der Mole und Ester in verschiedenen Wachstumsmedien zu demonstrieren.

Zum Vergleich wurden Kaliumsorbat und Calciumpropionat unter den gleichen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse der Versuche sind den Tabellen V, VI und VII zu entnehmen. Aus den Werten dieser Tabellen ersieht man, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mole und Ester wesentlich wirksamer sind als handelsübliche Additive. Besonders ist besonders (siehe Tabelle V), daß 1,3-Heptandiol, 1,3-Butandiolmonocooctanoat und 1,3-Butandiolmonopropionat wirksame Inhibitoren für *Salmonella typhimurium* sind unter Bedingungen, unter denen handelsübliche Bakteriostatika praktisch inaktiv bleiben. Gemäß den Tabellen VI und VII sind außerdem 1,3-Heptandiol und die Ester hochaktive Inhibitoren für *Salmonella* wie *A. niger* (Tab. VI) und *P. roquefortii* bei pH 5,8 (nahezu neutral), gegen die die handelsüblichen Additive entweder nur schwach wirksam oder unwirksam sind. Einige der Testverbindungen waren bereits bei Konzentrationen von nur 0,05% wirksam.

308832/1192

2204943

Tabelle V

Geringste wirksame Konzentration gegen *Salmonella typhimurium*

Nährbrühe	pH 6,9			Glycerinsäure		
	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Kaliumsorbat	IX	>1%	>0,2%	IX	IX	IX
Propyleneglycol	IX	IX	<1,0%	IX	IX	IX
1,3-Butandiol	IX	IX	IX	IX	IX	IX
Calciumpropionat	IX	IX	IX	IX	IX	IX
1,3-Heptandiol	>0,5%	>0,2%	>0,2%	>0,5%	>0,5%	>0,2%
1,3-Butandiolmonocooctanoat	<1,0%	<0,5%	<0,5%	<1,0%	<1,0%	<0,5%
1,3-Butandiolmonopropionat	0,1%	0,05%	0,1%	0,1%	0,05%	0,05%
1,3-Octandiolmonopropionat	0,1%	0,1%	0,05%	0,05%	0,1%	0,05%

IX unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%
XII unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 5%

308832/1192

2204943

Tabelle VI

Geringste wirksame Konzentration gegen *Aspergillus niger*

	pH 6,8				
	Nähr- brühe	Dextrosezusatz	Glycerinzusatz		
	5%	10%	20%	5%	10%
Kalium- sorbat	X	X	X	X	X
Propyl- laurat	X	X	X	X	X
1,3-Bu- tandiol	II	II	II	II	II
Gal- ciumpro- pionat	X	X	X	X	X
1,3-Hept- tandiol	0,1	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5
1,3-Bu- tandiol- monopro- pionat	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
1,3-Hept- tandiol- monopro- pionat	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

X unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%

II unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 5%

309832/1192

2204943

Tabelle VI (Fortsetzung)

pH 5,2

Nähr-
brühe

Dextrosezusatz

Glycerinzusatz

5%

10%

20%

5%

10%

20%

Kalium- sorbat	>1,0	X	X	X	X	X	>0,2	<1,0
Calcium- propio- nat	X	X	X	X	X	X	X	X
1,3-Hept- tandiol	0,1	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2	>0,2
1,3-Bu- tandiol- monopro- pionat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,3-Hept- tandiol- monopro- pionat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

X unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%

309832/1192

Tabelle VII

2204943

Geringste wirksame Konzentration gegen *Penicillium roquefortii*

Nähr- brühe	Dextrosezusatz			Glycerinzusatz		
	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Kalium- borbat	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%
Calcium- propio- nat	XX	XX	XX	XX	XX	XX
1,3-Bep- tandiol	0,05% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%
1,3-Ba- tandiol- monoocta- noat	0,05% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%
1,3-Octan- diolpro- pionat	0,05% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%

XX unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%

309832/1192

Tabelle VII (Vortsetzung)

2204943

pH 5,2

Nähr- brühe	Dextrosezusatz			Glycerinzusatz		
	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Kalium- borbat	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%	>0,2% <1,0%
Calcium- propio- nat	XX	XX	XX	XX	XX	XX
1,3-Bep- tandiol	0,1% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%
1,2-Ba- tandiol- monoocta- noat	0,1% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%
1,3-Octan- diolpro- pionat	0,1% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%	>0,2% <0,5%

XX unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%

309832/1192

Durch die folgenden Versuche mit anderen Organismen und verschiedenen Medien undestern wird das breite Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß vorgeschlagenen 1,3-Diole und -ester zusätzlich exhortiert. Zum Vergleich wurden verschiedene handelsübliche Desinfektionsmittel, nämlich "Noccal" (Benzyltrimethylammoniumchlorid) und Phenol verwendet, die Ergebnisse sind aus Tabelle VIII ersichtlich.

Die Daten der Tabelle VIII bestätigen die Wirkung der 1,3-Diole und ihrer Ester als antimikrobielle Mittel. Das 1,3-Nonandiol ist so wirksam wie Noccal und Phenol gegen *C. aeruginosa* und wirkt besser als Noccal gegen *Candida albicans* (ein pathogener Pilz). Auch 1,3-Nonandiol-monopropionat und 1,3-Butandiol-monooctanoat sind gegenüber *C. albicans* wirksamer als Noccal. Daneben besitzen die 1,3-Diole und -ester den Vorteil geringerer Schwebstoffkonzentration, neben den genannten antiseptischen physikalischen Eigenschaften. Aus den Daten ersieht man, daß die 1,3-Diole und ihre Ester wirksame und sichere Desinfektionsmittel für Haushaltszwecke und industrielle Verwendung darstellen.

Tabelle VIII

Wachstumshemmung von verschiedenen Mikroorganismen, verursacht durch 1,3-Diole und -ester, Noccal und Phenol¹⁾

5 Tage Inkubation bei 37° - pH = 6,8

geringste wirksame Konzentration gegen
A. niger Candida albicans *C. aeruginosa*

1,3-Heptandiol	<0,2%	>0,2%	X	<2%	<1%	>1%
1,3-Nonandiol	<0,2%	>0,05%	<0,2%	<0,05%	<1%	>0,2%
1,3-Nonandiol	<0,05%	<0,05%	<0,05%	<0,2%	<0,2%	>0,05%
1,3-Heptandiol-monopropionat	<0,2%	>0,05%	<0,2%	>0,05%		X
1,3-Butandiol-monooctanoat	<2%	>1%	X			X
1,3-Nonandiol-monopropionat	<0,05%	<0,05%	<0,05%			X
1,3-Nonandiol-dipropionat	X		X			X
1,3-Butandiol-monooctanoat	<0,05%	<0,05%				X
"Noccal"						
(Benzyltrimethylammoniumchlorid)	<0,05%	<0,2%	>0,05%	<0,2%	<0,2%	>0,05%
Phenol	<0,05%	>0,05%	<0,2%	<0,2%	<0,2%	>0,05%

X unwirksam bei der höchsten getesteten Konzentration von 2%

- 1) getestete Konzentrationen: 0,05%, 0,2%, 1%, 2%,
- 2) Inkubation bei 30°.

2204943

Nachstehend werden Beispiele für Formulierungen gemäß vorliegender Erfindung gegeben:

Seifenartige Formulierung

Gew.-%	
20,0	1,3-Nonandiol
5,0	wasserfreie Ricinus-seife
15,0	Isopropanol
0,5 (ml)	Natriumhydroxid, 50%
100,0	weiches Wasser auf

Empfohlene Anwendungsverdünnung: 1:300

Pestizid-Formulierung

Gew.-%	
8,0	1,3-Octandiol
10,0	Santomerse A (a)
14,0	Isopropanol
0,7	Natriumhydroxid, 10%
100,0	Wasser auf

Empfohlene Anwendungsverdünnung: 1:150

(a) Alkylarylsulfonate, herst. Monsanto, vgl. "Handbook of Material Trade Names", Zimmermann und Lavina, Aufl. 1953 und Ergänzungsbande I, II, III und IV.

309832/1192

2204943

Formulierung mit mehreren Wirkstoffen

Gew.-%	bevorzugte Werte
Gemisch aus Bioten und Bioten ¹⁾	5-10
Isopropanol	10-15
Sulfonat oder Sulfonatgemisch	9-11
Chelatbildner vom Typ der Äthylendiamintetracarbonsäure	1,0-1,5
Kaliumhydroxid	1,0-1,2
Lösungsvermittler, z.B. "Alcol 610" (b)	5-7
Wasser auf	100
1) Typische Zusammensetzung	
1,3-Heptandiol	30
1,3-Heptandiol	30
1,3-Nonandiol	20
1,3-Octandiol-monopropionat	20

Desinfektionsmittel für den Haushalt

Gew.-%	
1,3-Nonandiol	1,5-3,0
"Gexfor D40" (c)	1,0-2,0
Terpineol	0,5-1,5
Parabitol	nach Belieben
Wasser auf	100
Hinweise	
Hinweisequellen (a. Handbook of Material Trade Names", Zimmermann und Lavina, Aufl. 1953 u. Ergänzungsbande I, II, III und IV);	
(b) Continental Oil	
(c) Glaver Chemicals Ltd.	

309832/1192

2204943

sterilisierendes flüssiges Desinfektionsmittel

	Gew.-%
1,3-Heptandiol	0,5-2,0
nicht-ionisches Detergens	40-55
Isopropanol	25-35
Wasser auf	100

Desinfektionsdesinfizierendes flüssiges Desinfektionsmittel

	Gew.-%
Gemisch aus Diolen und Estern ²⁾	0,4-2,0
Triäthylenglycol	3,0-3,5
Isopropanol	10,0-12,0
Inerte Bestandteile ²⁾	66,6-62,5
	100,00

2) Zusammensetzung des Gemisches

1,3-Heptandiol	30
1,3-Nonandiol	20
1,3-Butandiol-mono-octanoat	30
1,3-Butandiol-diisopropionat	20

²⁾ einschl. Freimittel, essentiellen Ölen, Farbstoff und dgl.

Die 1,2-Alkyl-diols und ihre Mono- oder Diester sind besonders in desinfizierenden Lösungen brauchbar, die nicht mit ionischen oder Tieren in Verbindung kommen. Es handelt sich um Verbindungsformeln:

309832/1192

2204943

1,2-Heptandiol
C₇H₁₆O₂

in der K einen n-Alkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt. Die besten Verbindungen sind solche, in denen die Zahl 4 bis 6 bedeutet, z.B. 1,2-Heptandiol, 1,2-Heptandiol und 1,2-Octandiol, insbesondere 1,2-Heptandiol. 1,2-Diole mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen sind nicht wirksam.

Die 1,2-Diole sind leicht zu synthetisieren und billig erhältlich. Sie sind beständig, nicht flüchtige Öle, farblos, praktisch geruchlos und besitzen gute Lösungs Eigenschaften. Der Ester der 1,2-Diole werden hergestellt, indem man das Diol mit einer Säure, einem Säurechlorid oder Säureanhydrid umsetzt. Einige besonders brauchbare Monoester der 1,2-Diole sind 1,2-Heptandiol-1-monoisopropionat und 1,2-Butandiol-1-mono-octanoat, und Beispiele für verteilbare Diester sind das 1,2-Butandiol-diisopropionat, 1,2-Heptandiol-diisopropionat und 1,2-Nonandiol-diisopropionat.

Einige der vorgeschlagenen 1,2-Diole werden in Tabelle II vorgestellt:

BAD ORIGINAL

309832/1192

2204943

Tabelle II

Diol	Kp D ₀ (mm)	Leuchtbarkeit Vaseer	Kohlen- wasserstoffe
1,2-Pentandiol	65-67 (0,3)	ausgeschieden	mittel
1,2-Hexandiol	68-70 (0,3)	gut	gut
1,2-Heptandiol	76-79 (0,3)	mittel-gut	gut
1,2-Octandiol	88-91 (0,3)	mittel	gut
1,2-Nonandiol	P. = 35°	schlecht	ausgeschieden

Die 1,2-Diole als Klasse sind weniger toxisch als die meisten handelsüblichen hygienischen Reinigungsmittel, wie aus der folgenden Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I

Verbindung	Oral LD ₅₀	Quelle
1,2-Propandiol	30 g/kg	A
1,2-Butandiol	18 g/kg	B
1,2-Pentandiol	>10 g/kg	++
"Roccal" (Benzyltri- methylammoniumchlorid)	0,23 g/kg	0
"Erymine 2359"	0,3	B
Phenylquacksilber	0,37 g/kg	0
o-Phenylphenol	0,14 g/kg	0
2,4,6-Trichlorphenol	0,82 g/kg	0
++ Keine Todesfälle bei 10 g/kg.		

- A Weick Index, 7. Aufl.
B Handbook of Toxicology, Ed. I
C Handbook of Toxicology, Ed. V.

309832/1192

2204943

Aufgrund der niedrigen Toxizität können die 1,2-Diole in Kombinationen zur Reinigungsmittelverarbeitung eingesetzt werden oder dort, wo Berührung mit Menschen oder Tieren erfolgt, jedoch Vorsorge getroffen wird, daß die Verbindungen nicht eingenommen werden.

Beispiel 4

Verschiedene 1,2-Diole wurden gegen eine Anzahl häufiger Organismen getestet, wobei als Vergleichsverbindungen Phenol und Kaliumsorbat verwendet wurden. Die Arbeitsweise war analog der in Beispiel 1 beschrieben, die Ergebnisse sind aus Tabelle XI ersichtlich. Die Werte in der Tabelle beruhen auf den Ergebnissen mehrerer getrennter Versuche.

Tabelle XI

Geringste Konzentration gegen
A. niger typhimurium aeruginosa Candida albicans

1,2-Propandiol	X	X	0	0	0
1,2-Butandiol	X	0	X	X	X
1,2-Pentandiol	0,2%	2%	2%	1%	1%
1,2-Heptandiol	0,05%	0	0,2%	0,2%	0,2%
1,2-Octandiol	0,05%	0	1%	1%	1%
1,2-Nonandiol	0,05%	0	1%	0,2%	0,2%
Kaliumsorbat	2%	X	X	0	0
Phenol	0,05%	0	0,2%	0,2%	0,2%

pH = 6,8

X = nicht wirksam bei 2%

0 = nicht getestet

309832/1192



- 27 -

26 2204943

Belinpiol 5

Analog dem Beispiel 4 wurden Tests durchgeführt, mit 1,2-Heptandiol und 1,2-Octandiol gegen Pseudomonas aeruginosa als Testorganismus. Die beiden Verbindungen wurden einzeln und in Gemisch getestet, die Ergebnisse sind aus Tabelle XII ersichtlich.

Tabelle XII

Inhibitor	Menge	Wachstum {+} od. kein Wachstum {-} des Testorganismus P. aeruginosa
1,2-Heptandiol	0,05%	+
1,2-Octandiol	0,2%	+
1,2-Heptandiol	0,05%	-
+ 1,2-Octandiol	0,2%	-

Das Gemisch wirkt inhibierend, während äquivalente Mengen der Einzelkomponenten keine Wirkung ergaben. Es liegt somit ein synergistischer Effekt vor.

Geeignete Formulierungen für 1,2-Diole können wie folgt hergestellt werden:

A. Aerosol	Gew.-%	Bereich
1,2-Pentandiol	0,3	0,05-1,0
1,2-Heptandiol	0,2	0,05-1,0
1,2-Octandiol	0,2	0,05-1,0
Triäthylenglycol	3,0	1,0-5,0
Dipropylenglycol	3,5	1,0-5,0
Isopropylalcohol	10,0	2,0-20,0
Inerte Bestandteile	82,8	auf 100
+ essenchl. Geruchsstoffe u. Streumittel	100,0	

309832/1192



2204943

u. Keimtötendes Reizmittel (seifenartig)

	Gew.-%	Bereich
1,2-Heptandiol	15,0	1,0-25,0
Seife	12,0	5,0-30,0
Isopropanol	10,0	2,0-20,0
Wasser auf	100	auf 100
Verdünnung auf 1:500		1/50-1/600

u. Desinfektionsmittel für Haushaltstwecke

	Gew.-%
1,2-Nonandiol	1,5-2,0
oberflächenaktives Mittel	1,0-1,5
essentielle Öle und Farbstoff	nach Belieben
Isopropanol	1,0-2,0
Wasser auf	100

u. Kühlschrankreiniger

	Gew.-%
1,2-Heptandiol	1,0-2,0
Natriumbicarbonat	2,0-4,0
Wasser auf	100

309832/1192

29

1. -schützend Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein 1,3-bis-allylisches Mol oder ein 1,2-allylisches Mol oder ein 1,2-allylisches Mol oder einer oder mehreren, wobei Mol oder Molester 4 bis 15 Mole Molester in der Molekette aufweisen, in einem Lösungsmittel enthält.

2. Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das die ster. typ. oder -gruppen etwa 2 bis 17 Kohlenstoffatome aufweisen.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Konzentrat besteht, welches 1,0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsteil des Lösungsmittels, aus einem oder mehreren emulsi-

4. Anteil nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als 1,5- α -Tendiol, 1,5-Octandiol oder 1,5-Nonandiol enthält.

5. Anteil nach Absatz 3, ausgerechnet gemäß Artikel 1, Absatz 1b des 1,3-Butandiol-1-Monooxymethylethers oder 1,5-Octandiol-1-Monooxymethylethers.

2. Mittei nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels, Alkohol oder Mischter enthält, und das Lösungsmittel sauer ist.

7. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein 1,5-molekulares Mol mit 6 bis 15 Acetylenstoffatomen in der Kette und einer enthalt.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Misch 1,3-Heptandiol, 1,5-Öctandiol oder 1,3-Nonandiol enthält.

9. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen 1,5-oliphatischen Diester mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Molkette und 2 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Estergruppe und Wasser enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Mischester 1,3-Butandiol-1-monooctanoat oder 1,3-Octandiol-1-monooctanoat erhältlich.

11. Verfahren zur Bekämpfung des Insektenumschädlicher Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man befallene Oberflächen und Bereiche mit einer Lösung eines 1,3-allyl-phenatischen Mols, eines 1,2-allyl-phenatischen Mols oder eines 1,2-allyl-phenatischen Mols, wobei das Mol oder der Molester 4 bis 15 Kohlenstoffatome in der Molekette und 2 bis 17 Kohlenstoffatome in der Ästangruppe aufweist, in einem Lösungsmittel behandelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als M.O. oder Molekular 1,3-octadienol, 1,3-octadiol, 1,3-nonadiol, 1,3-butadienol-1-monoacetat, 1,3-octadienol-1-monoacrylat oder 1,3-butadienol-diacryolat in Wasser verwendet.

Mr Leo Research and Engineering Company
London, N.Y.: V.St.A.

(rechtsextrem)

309832/1182

BAD ORIGINAL

209032/1112